

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-235052

(P2002-235052A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 J 7/02

識別記号

F I

C 0 9 J 7/02

テーマコード(参考)

Z 4 J 0 0 4

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-34773(P2001-34773)

(22) 出願日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 桑原 章史

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鹿野 美紀

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

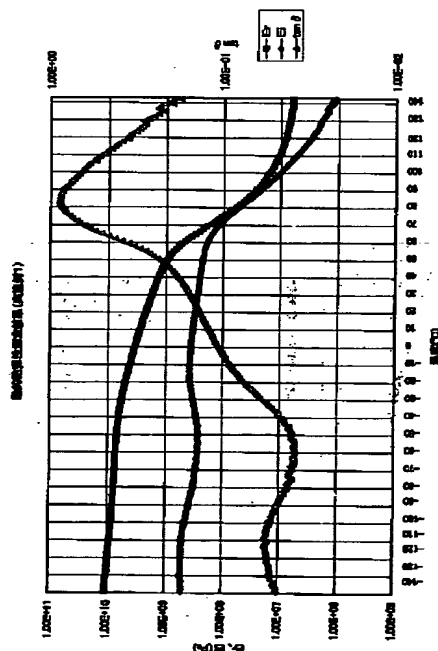
Fターム(参考) 4J004 AB01 CC03 DB02 FA01 GA01

(54) 【発明の名称】 粘着シート及び該粘着シートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 強靱で且つ伸張性を有し、カッティング適性、耐候性、耐汚染性に優れた装飾用粘着シートを提供する。

【解決手段】 イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するアクリルポリマー(A)及びイソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)との反応生成物を含有し、厚みが20~100 μ mである樹脂層、25°Cの条件下で降伏値0.7~2.2kg/mm²、引裂き強度300~900g、厚み30~90 μ mのオレフィンフィルム、粘着剤層、離型シートが順次積層されてなる粘着シート。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂層、オレフィンフィルム、粘着剤層、離型シートが順次積層されてなる粘着シートであって、

前記オレフィンフィルムが、25℃における降伏値0.7～2.2kg/mm²、引裂き強度300～900q、厚み30～90μmであり、

前記樹脂層が、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するアクリルポリマー(A)及びイソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)との反応生成物を含有し、ガラス転移温度が50～120℃であり、0℃における貯蔵弾性率E_rが7.5×10⁹～5.0×10⁹Pa、tanδが7.0×10⁻²～2.5×10⁻¹であり、50℃における貯蔵弾性率E_rが1.0×10⁹～2.0×10⁹Pa、tanδが1.0×10⁻¹～6.0×10⁻¹であり、かつ80℃における貯蔵弾性率E_rが8.0×10⁸～1.3×10⁹Paであり、前記樹脂層の厚みが20～100μmであることを特徴とする粘着シート。

【請求項2】 樹脂層が、さらに着色剤を含有する着色樹脂層であることを特徴とする請求項1記載の粘着シート。

【請求項3】 25℃における降伏値0.7～2.2kg/mm²、引裂き強度300～900q、厚みが30～90μmのオレフィンフィルムの一方の面に、

イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するアクリルポリマー(A)、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、及び2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)を含有する樹脂組成物を塗布し、加熱硬化させ、ガラス転移温度が50～120℃であり、0℃における貯蔵弾性率E_rが7.5×10⁹～5.0×10⁹Pa、tanδが7.0×10⁻²～2.5×10⁻¹であり、50℃における貯蔵弾性率E_rが1.0×10⁹～2.0×10⁹Pa、tanδが1.0×10⁻¹～6.0×10⁻¹であり、かつ80℃における貯蔵弾性率E_rが8.0×10⁸～1.3×10⁹Paであり、前記樹脂層の厚みが20～100μmの樹脂層を形成し、

次いで前記オレフィンフィルムの他方の面に、粘着剤層及び剥離シートを順次積層することを特徴とする粘着シートの製造方法。

【請求項4】 樹脂層を積層してなるオレフィンフィルムの他方の面に、別途剥離シートの片面に形成した粘着剤層を積層することを特徴とする請求項3記載の粘着シートの製造方法。

【請求項5】 樹脂組成物が、着色剤を含有することを特徴とする請求項3又は4記載の粘着シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屋外及び屋内の装飾またはマーキングに使用する粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】現在、自動車、二輪車、モーターボート、スノーモービル、家電、電子機器等の成形体や外装板、内装材、建材、各種案内板、交通標識、屋内・屋外広告、看板、シャッター、ウインドウなどに、着色、装飾、表示を施し、さらには、耐候性や、防汚性、各種耐性等の様々な表面機能を付与する、いわゆるマーキングシートの分野に様々なプラスチックシートが使用されている。以下、マーキングシートの利用について説明する。着色されたプラスチックシートの一方の面に粘着加工を施し（粘着剤層及び剥離シートを設け）、カッティングブロッターで裏面の粘着剤層ごと着色されたプラスチックシート上に所望の図柄や文字の切れ目を入れる（カッティングする）。不要な部分のカス取りを行った上でアプリケーションフィルムと呼ばれる微粘着のフィルムに図柄・文字部分を貼着し、裏面の粘着剤層ごと図柄・文字部分を着色プラスチックシート側からアプリケーションフィルムに転移させる。次いで、粘着剤層を被着体に貼着し、アプリケーションフィルムをはがすことによって、被着体に図柄・文字等を簡便に形成することができる。あるいは、無色透明もしくは着色されたプラスチックシートの片面に粘着剤層及び剥離シートを設け、他方の面に種々の印刷方法等で図柄や文字を形成した後、カッティングブロッターでその図柄の周囲を粘着剤層ごと切り、以下同様にアプリケーションフィルムを用いて被着体に図柄を貼着することもできる。

【0003】このようなマーキングシート分野では、多くの場合、（着色）プラスチックシート用の材料に、半硬質もしくは軟質の塩化ビニル樹脂組成物が用いられている。しかし、これらの半硬質もしくは軟質の塩化ビニル樹脂組成物には、成形加工性、伸張性等の物性を付与するために、低分子量化合物、例えば、フタル酸系の可塑剤などが多量に添加されている。これらの可塑剤は移行性が大いいため、経時的にシート表面に移行して外観を損ねたり、被着体に移行して接着力を低下させたり、基材の膨張によるふくれ、しわを発生させたりするという問題があった。また、可塑剤が表面や被着体に移行することにより、塩化ビニル樹脂組成物の伸張性が失われ、成形加工時の状態が保持できなくなるという問題もあった。また、軟質の塩化ビニル樹脂は、硬度が低く、耐摩耗性、耐擦傷性に劣るという問題も有していた。

【0004】（着色）プラスチックシート用材料としては、その他に、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等が一般に知られている。しかし、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートは、強靱性は有しているが、伸張性に

劣るため、シートにした場合、特に常温では成形加工がしにくく、軟質化するためには塩化ビニル樹脂と同様に、低分子量の可塑剤を添加しなければならない。また、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレンは、高分子量の場合には、顔料などの着色剤の分散性が低く、着色が困難となり、装飾性が著しく損なわれるという問題があり、低分子量の場合には、シートにした時の強靱性に劣るという問題があった。また、伸張性を有する(着色)プラスチックシート用材料としては、ポリエステルジオールとイソシアネート化合物の硬化物であるウレタン樹脂などが知られているが、これは、強靱性に劣ったり、耐候性が低い等の問題を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、強靱で且つ伸張性を有し、カッティング適性、耐候性、耐汚染性に優れた装飾用粘着シートを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の物性を有するオレフィンフィルムの片面に、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するアクリルポリマー(A)、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)を2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)で架橋させてなる20~100 μ mの樹脂層を設けることにより、従来の塩化ビニル系の装飾用粘着シートよりも耐候性に優れたシートを作成し得ることを見出し、本発明に至った。すなわち、第1の発明は、樹脂層、オレフィンフィルム、粘着剤層、離型シートが順次積層されてなる粘着シートであって、前記オレフィンフィルムが、25℃の条件下で降伏値0.7~2.2kg/mm²、引裂き強度300~900g、厚み30~90 μ mであり、前記樹脂層が、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するアクリルポリマー(A)及びイソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)との反応生成物を含有し、ガラス転移温度が50~120℃であり、0℃における貯蔵弾性率E_rが7.5×10⁸~5.0×10⁹Pa、tan δ が7.0×10⁻²~2.5×10⁻¹であり、50℃における貯蔵弾性率E_rが1.0×10⁸~2.0×10⁹Pa、tan δ が1.0×10⁻¹~6.0×10⁻¹であり、かつ80℃における貯蔵弾性率E_rが8.0×10⁸~1.3×10⁹Paであり、前記樹脂層の厚みが20~100 μ mであることを特徴とする粘着シートであり、第2の発明は、樹脂層が、さらに着色剤を含有する着色樹脂層であることを特徴とする第1の発明記載の粘着シートである。

【0007】さらに第3の発明は、25℃における降伏値

0.7~2.2kg/mm²、引裂き強度300~900g、厚みが30~90 μ mのオレフィンフィルムの一方の面に、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するアクリルポリマー(A)、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、及び2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)を含有する樹脂組成物を塗布し、加熱硬化させ、ガラス転移温度が50~120℃であり、0℃における貯蔵弾性率E_rが7.5×10⁸~5.0×10⁹Pa、tan δ が7.0×10⁻²~2.5×10⁻¹であり、50℃における貯蔵弾性率E_rが1.0×10⁸~2.0×10⁹Pa、tan δ が1.0×10⁻¹~6.0×10⁻¹であり、かつ80℃における貯蔵弾性率E_rが8.0×10⁸~1.3×10⁹Paであり、前記樹脂層の厚みが20~100 μ mの樹脂層を形成し、次いで前記オレフィンフィルムの他方の面に、粘着剤層及び剥離シートが順次積層することを特徴とする粘着シートの製造方法であり、第4の発明は、樹脂層を積層してなるオレフィンフィルムの他方の面に、別途剥離シートの片面に形成した粘着剤層を積層することを特徴とする第3の発明記載の粘着シートの製造方法であり、第5の発明は、樹脂組成物が、着色剤を含有することを特徴とする第3又は第4の発明に記載される粘着シートの製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の粘着シートは、マーキングシートとして好適に使用することができる。即ち、本発明の粘着シートの樹脂層が着色剤を含有する場合には、カッティングプロッター用い、本発明の粘着シートに粘着剤層ごと所望の図柄・文字等の切れ目を入れ(カッティングする)、不要な部分のカス取りを行った上でアプリケーションフィルムと呼ばれる微粘着のフィルムに図柄・文字部分を貼着し、裏面の粘着剤層ごと図柄・文字部分を粘着シート側からアプリケーションフィルムに転移させ、次いで、粘着剤層を被着体に貼着し、アプリケーションフィルムをはがすことによって、被着体に図柄・文字等を簡便に形成することができる。あるいは、本発明の粘着シートの樹脂層が着色剤を含有しない場合には、粘着シートの樹脂層表面にシルクスクリーン印刷等の方法で所望の図柄や文字を形成した後、カッティングプロッターでその図柄の周囲を粘着剤層ごと切り、以下同様にアプリケーションフィルムを用いて被着体に図柄を貼着することもできる。

【0009】オレフィンフィルム

本発明を構成するオレフィンフィルムは、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレンフィルム、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体等のエチレン系共重合体等が挙げられる。さらにこれらのオレフィン系樹脂にゴム系あるいはスチレン系のエラストマー

を混合したもの等が用いられるが、耐久性、耐熱性等の点からポリプロピレンフィルムまたはポリプロピレンにエラストマーを混合したフィルムが望ましい。

【0010】このオレフィンフィルムは、25°CにおけるJIS K7113の1号形試験片による引張速度300mm/minのときの降伏値が0.7~2.2kq/mm²であり、JIS K6732の直角引裂法による速度30mm/minの引裂き強度が300~900gである。降伏値が0.7kq/mm²未満では、カッティングブロッターで図柄部分を切り抜く際、フィルムが捲れてしまい図柄を作成できないのみならず、被着体に貼付し、長期間放置した場合にフィルムの収縮を生ずる。一方、降伏値が2.2kq/mm²を超えると、カッティングブロッターの刃による切り口がギザギザになるばかりでなく、伸長性も得られず、二次あるいは三次曲面への貼着施工が困難になる。引裂き強度が300g未満であると、カッティング後のカス取りの際に、フィルムが裂けやすく必要な図柄を損なう可能性がある。また、900gを超えるとカッティングブロッターの刃による切れが悪くなるので、より好ましい範囲は500~800gである。

【0011】オレフィンフィルムは、通常押し出し成型により製造され、その厚さが薄くなると貼付作業性が低下することがあり、厚くなると剛性が高くなり、二次あるいは三次曲面への貼着施工が困難になるので、30~90μmであることが望ましく、より望ましくは40~80μmである。

【0012】オレフィンフィルムには、諸物性を損なわない範囲で従来公知の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、熱安定剤、難燃剤、顔料等を含んでも差し支えない。また、オレフィンフィルムには、後述する樹脂層との接着性、または必要に応じて前記樹脂層との界面に積層する接着剤層との接着性を向上させる目的で、プラズマ処理、コロナ処理、フレーム処理、電子線照射処理、粗面化処理、オゾン処理等の表面処理、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のドライプレーティング処理が施されていてもよい。また、オレフィンフィルムには、後述する樹脂層、粘着剤層に応じ、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などを無水マレイン酸などの酸含有化合物で変性したもの、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ヒドラジン系化合物などにより変性したもの、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フォスファイトカップリング剤等のカップリング剤、水酸基を有するポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、もしくはアクリル樹脂と多官能イソシアネート化合物とを組み合わせたもの、合成ゴム系化合物、ポリエチレンイミン等の少なくとも1種からなる接着層を1層、もしくは2層以上設けてもよい。

【0013】樹脂層

本発明の粘着シートを構成する樹脂層は、ガラス転移温度（以下、T_gという）が50~120°Cであり、0°Cにおける

貯蔵弾性率E_rが7.5×10⁸~5.0×10⁹Pa、及びtanδが7.0×10⁻²~2.5×10⁻¹であり、50°Cにおける貯蔵弾性率E_rが1.0×10⁸~2.0×10⁹Pa、及びtanδが1.0×10⁻¹~6.0×10⁻¹であり、かつ80°Cにおける貯蔵弾性率E_rが8.0×10⁸~1.3×10⁹Paであり、膜厚が20~100μmであることが重要である。

【0014】樹脂層のT_gは、動的粘弾性測定におけるtanδの極大値の温度より求めることができ、粘着シートが使用される環境温度において風合いの変化がなるべく少ないものが望ましいので、T_gは、50~120°Cであることが望ましく、より好ましくは70°C~100°Cである。T_gを50~120°Cにもつ樹脂層は、0~50°Cの範囲内において温度の上昇と共にE_rは単調に減少し、tanδは単調に増加する。

【0015】0°C及び50°Cにおける樹脂層の貯蔵弾性率E_rが、それぞれ下限値未満では樹脂層が柔らかすぎて、カッティング及び貼着施工がしにくくなるだけでなく、使用温度において、貼着後の図柄表面にタックを生じ屋外に長期間暴露した際に汚れが付着しやすくなる。一方、0°C及び50°Cにおける樹脂層の貯蔵弾性率E_rが、それぞれ上限値を超えると、貼着後の図柄表面に汚れは付かなくなるものの、その反面樹脂層が硬くなりすぎるので、粘着シート自体の伸長性が十分に得られず、オレフィンフィルムより樹脂層が先に破断したりして、オレフィンフィルムに追随しなくなる。その結果二次あるいは三次曲面への貼着施工が困難になる。

【0016】また0°C及び50°Cにおける樹脂層のtanδが、それぞれ下限値未満であると硬すぎて十分な伸長性が発現せず、一方、0°C及び50°Cにおける樹脂層のtanδが、それぞれ上限値を超えると樹脂層が柔らかすぎて、ブロッキングを起こしたり、耐汚染性に劣る。

【0017】さらに80°Cにおける樹脂層の貯蔵弾性率E_rが、8.0×10⁸Pa未満であると屋外暴露される場合に汚れが著しく付着しやすくなる。一方、80°Cにおける樹脂層のE_rが、1.3×10⁹Paを超えると耐汚染性は改善されるものの、二次または三次曲面に施工する際にドライヤー等でフィルムを過熱しながら伸長させるときに伸ばしにくくなる。

【0018】このような樹脂層は、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するアクリルポリマー(A)、及びイソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)との反応生成物から得ることができる。

【0019】ここで用いられるアクリルポリマー(A)とは、イソシアネート基と反応可能な官能基を有するラジカル重合性単量体と、その他のラジカル重合性単量体とを共重合させて得られ、ラジカル重合性単量体の一部

が(メタ)アクリル系単量体である共重合体をいう。アクリルポリマーを構成する単量体中の(メタ)アクリル系単量体の比率は、得られるシートの強靱性、加工性およびポリマーの製造の容易さの点から、単量体の全量を基準として30重量%以上、特に50~80重量%であることが好ましい。ラジカル重合性単量体としては、

(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル単量体、オレフィン系炭化水素単量体、ビニルエステル単量体、ビニルエーテル単量体等が挙げられる。イソシアネート基と反応可能な官能基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、N-メチロール基、N-アルコキシメチル基等が挙げられるが、反応性の点で水酸基が好適である。

【0020】水酸基を有する(メタ)アクリル系単量体の例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシシスチレン等が挙げられる。

【0021】また、アミノ基を有する(メタ)アクリル系単量体の例としては、メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のモノアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノ(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0022】また、カルボキシル基を有する(メタ)アクリル系単量体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸が挙げられ、カルボキシル基を有する他のラジカル重合性単量体の例としては、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられる。また、エポキシ基を有する

(メタ)アクリル系単量体の例としては、グリシジル(メタ)アクリレートが挙げられ、エポキシ基を有する他のラジカル重合性単量体の例としては、グリシジルシナメート、グリシジリアルルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ビニルシクロヘキサノモノエポキシイド、1,3-ブタジエンモノエポキシイドなどが挙げられる。また、N-メチロール基を有する(メタ)アクリル系単量体の例としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0023】また、N-アルコキシメチル基を有する(メタ)アクリル系単量体の例としては、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル

(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-モノアルコキシメチル基を有する(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(メトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(エトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(プロポキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ(ブトキシメチル)(メタ)アクリルアミドなどのN,N-ジアルコキシメチル基を有する(メタ)アクリルアミドが挙げられる。イソシアネート基と反応可能な官能基を有するラジカル重合性単量体は、要求性能に応じて、1種、または2種以上を混合して用いることができる。

【0024】イソシアネート基と反応可能な官能基を有するラジカル重合性単量体以外のその他のラジカル重合性単量体のうち、(メタ)アクリル系単量体の例としては、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロノニルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル(メタ)アクリレート、2-パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロデシルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルアミル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル(メタ)アクリレート等の炭素数1~20のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロオクチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロデシル(メタ)アクリレート、オクタフルオロノニル(メタ)アクリレートなどの部分フッ素化アルキルアルキル(メタ)アクリレート、片末端(メタ)アクリロキシ基含有ポリオルガノシロキサン化合物等が挙げられる。

【0025】その他のラジカル重合性単量体のうち、オレフィン系炭化水素単量体の例としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブチレン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、およびこれらの単量体の水素原子の一部がハロゲン原子で置換されたビニルハライド単量体が挙げられる。ビニルハライド単量体の具体例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン等が挙げられる。その他のラジカル重合性単量体のうち、芳香族ビニル単量体の例としては、スチレン、メチルスチ

レン、エチルスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。ビニルエステル単量体の例としては、酢酸ビニルが挙げられる。ビニルエーテル単量体の例としては、ビニルメチルエーテルが挙げられる。その他のラジカル重合性単量体は、要求性能に応じて、1種、または2種以上を混合して用いることができる。

【0026】アクリルポリマー(A)は、公知の方法、例えば、溶液重合で得ることができる。溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキササン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ヘキササン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類などの使用が可能である。溶剤は2種以上の混合物でもよい。合成時の単量体の仕込み濃度は、0~80重量%が好ましい。

【0027】重合開始剤としては、通常の過酸化物質またはアゾ化合物、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチルバレノニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルオクトエート、クメンヒドロキシペルオキシドなどが用いられ、重合温度は、50~200℃、特に70~140℃が好ましい。

【0028】アクリルポリマー(A)としては、市販品を用いても構わない。市販の水酸基を2個以上有するアクリルポリマー(アクリルポリオール)として具体的には、例えば、三井化学株式会社製のオレスターQ164、Q167-40、Q174、Q171、Q602、Q602、Q185、Q177、Q166、Q193、Q182、Q187、Q189、Q186や、住友バイエルウレタン株式会社製のデスモフェンA160X、A160SN、A165BA/X、A265BA、A365BA/X、A450MPA/X、A450BA、A565X、A575X、A665BA/X、大成化工株式会社製のアクリット6519MB、6TH-419、6KR-404T、6614MA、6416MA、6BS-309L、6AN-303、6BF-203、6LQ-724、6KW-713、6KW-720、6KW-801等が挙げられる。

【0029】アクリルポリマー(A)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは5,000~500,000、更に好ましくは10,000~200,000である。この上限を越えた場合にはシートの伸張性が低下し、下限を越えた場合にはシートの強靱性、耐薬品性が低くなる。アクリルポリマー(A)は、要求性能に応じて、2種以上を混合して用いることができる。特

に、重量平均分子量10,000~50,000のアクリルポリマーと、重量平均分子量60,000~200,000のアクリルポリマーとを混合して用いることが好ましい。分子量の異なる2種以上のアクリルポリマーを混合して用いた場合、シートに伸張性と強靱性をよりバランスよく付与することができる。

【0030】アクリルポリマー(A)が水酸基を有する場合、その水酸基価は、好ましくは固形分換算で10~300、更に好ましくは固形分換算で20~150である。この上限を越えた場合にはシートの伸張性が低下し、下限を越えた場合には基材との密着性、顔料分散性やシートの耐薬品性が低くなる。アクリルポリマー

(A)のガラス転移温度は、好ましくは0~150℃、更に好ましくは10~100℃である。この上限を越えた場合には伸張性が低下し、下限を越えた場合にはシート表面にタックが残り、シートの耐薬品性、表面硬度が低下する。

【0031】本発明の粘着シートを構成する樹脂層を形成するために用いられる、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有する、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、またはポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(B)は、シートに柔軟性、伸張性、着色樹脂層に顔料分散性を付与するために用いられる。化合物(B)は、例えば、直鎖の末端、または分岐した末端にイソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、またはポリブタジエンである。中でも、得られるシートの伸張性、強靱性のバランスおよび成形加工性の点からポリエステルが好適である。

【0032】イソシアネート基と反応可能な官能基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基、N-アルコキシメチル基等が挙げられるが、反応性および得られるシートの成形加工性の点で水酸基が好適である。また、イソシアネート基と反応可能な官能基数は、3個が特に好ましく、2個の場合と比べ、少量で伸張性が得られ、塗膜の強靱性も損なわれない。

【0033】ポリエステルとして具体的には、ジカルボン酸の少なくとも1種と、多価アルコール、多価フェノール、またはこれらのアルコキシ変性物等のポリオール、またはこれらのアルコキシ変性物等のポリオールの少なくとも1種とをエステル化して得られる末端水酸基含有エステル化合物、及び末端の水酸基をアミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基または、N-アルコキシメチル基に変性したエステル化合物などが挙げられる。ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタル酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシ)安息香酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライ酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等のジカルボン酸等が挙げられる。

【0034】多価アルコールの例としては、1,3-ブ

ロバンジオール、2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、1, 2-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、2-エチル-1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、3-エチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-1, 7-ヘプタンジオール、3-メチル-1, 7-ヘプタンジオール、4-メチル-1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-エチル-1, 8-オクタンジオール、3-メチル-1, 8-オクタンジオール、4-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジブプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリブ

ロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン、1, 1, 1-トリメチロールプロパンエチレングリコール、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール等が挙げられる。

【0035】多価フェノールの例としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ヘキシルレゾルシン、トリヒドロキシベンゼン、ジメチロールフェノール等が挙げられる。市販品の水酸基を2個以上有するポリエステル（ポリエステルポリオール）としては、例えば、株式会社クラレ製のクラレポリオールP-510、P-1010、P-1510、P-2010、P-3010、P-4010、P-5010、P-6010、P-2011、P-2013、P-520、P-1020、P-2020、P-1012、P-2012、P-530、P-1030、P-2030、PMSA-1000、PMSA-2000、PMSA-3000、PMSA-4000、F-2010、F-3010、N-2010、PNOA-1010、PNOA-2014、O-2010、住友バイエルウレタン株式会社製のデスモフェン650MPA、651MPA/X、670、670BA、680X、680MPA、800、800MPA、850、1100、1140、1145、1150、1155、1200、1300X、1652、1700、1800、RD181、RD181X、C200等が挙げられる。

【0036】また、ポリエーテルの例としては、ポリエチレングリコール、ポリブプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、及び末端の水酸基をアミノ基、カルボキシル基、N

ーメチロール基またはN-アルコキシメチル基に変性したエーテル化合物が挙げられる。市販の水酸基を2個以上有するポリエーテル（ポリエーテルポリオール）としては、例えば、住友バイエルウレタン株式会社製のデスモフェン250U、550U、1600U、1900U、1915U、1920D等が挙げられる。

【0037】また、ポリカーボネートの例としては、下記一般式で表されるポリカーボネートジオール、及び末端の水酸基をアミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基に変性したカーボネート化合物が挙げられる。



(R:アルキル鎖、ジエチレングリコール等)

市販の水酸基を2個以上有するポリカーボネートとしては、例えば、株式会社クラレ製のクラレポリオールPNOC-1000、PNOC-2000、PMHC-2050、PMHC-2050R、PMHC-2070、PMHC-2070R、PMHC-2090R、C-2090等が挙げられる。

【0038】また、ポリブタジエンの例としては、 α 、 ω -ポリブタジエングリコール、 α 、 β -ポリブタジエングリコール、及び末端の水酸基をアミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基に変性したブタジエン化合物が挙げられる。市販の水酸基を2個以上有するポリブタジエンとしては、例えば、日本曹達株式会社製のNISSO-PB G-1000、G-2000、G-3000、GI-1000、GI-2000、GI-3000、GQ-1000、GQ-2000等が挙げられる。

【0039】化合物(B)のポリスチレン換算の平均分子量は、好ましくは100~10,000、更に好ましくは1000~5,000である。この上限を越えた場合には、溶剤への溶解性が低下し、またシートの伸張性が低下する。この下限を越えた場合には、他の成分との相溶性が低下し、均一かつ平滑なシートの作成が困難となり、またシートの強靱性が低下する。化合物

(B)は、要求性能に応じて、1種、または2種以上を混合して用いることができる。外装用途に用いる場合には、黄変性の点から、脂環族または脂肪族の化合物を用いることが好ましい。

【0040】アクリルポリマー(A)と化合物(B)の混合比(重量比)は、好ましくは、(A):(B)=95:5~20:80、更に好ましくは、(A):(B)=90:10~40:60である。アクリルポリマー(A)の比率がこの上限を越えた場合には、顔料分散性、シートの伸張性、柔軟性、成形加工性が低下し、下限を越えた場合にはシートの強靱性、耐薬品性が低くなる。

【0041】本発明を構成する、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(C)は、ア

クリルポリマー(A)と化合物(B)、アクリルポリマー(A)とアクリルポリマー(A)、化合物(B)と化合物(B)をそれぞれ架橋させて、強靱で且つ伸張性を有するシートを形成するために用いられる。得られるシートを外装用途に用いる場合には、シートが経時で黄色から褐色に変色することを防ぐために、脂環族または脂肪族の化合物のみを用いることが好ましい。

【0042】脂環族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの多価イソシアネートなどが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0043】芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどが挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、上記化合物とグリコール類またはジアミン類との両末端イソシアネートアダクト体、ビウレット変性体、イソシアヌレート変性体を用いても構わない。

【0044】特に、ポリイソシアネート化合物(C)がイソシアヌレート変性体、特にイソシアヌレート環含有トリイソシアネートを含む場合には、より強靱、且つ伸張性を有するシートを得ることができるため好ましい。イソシアヌレート環含有トリイソシアネートとして具体的には、イソシアヌレート変性イソホロンジイソシアネート(例えば、住友バイエルウレタン株式会社製のデスモジュールZ4470)、イソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアネート(例えば、住友バイエルウレタン株式会社製のスミジュール3300)、イソシアヌレート変性トルイレンジイソシアネート(例えば、住友バイエルウレタン株式会社製のスミジュールFL-2、FL-3、FL-4、HL BA)が挙げられる。

【0045】また、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、例えば、メタノール、エタノール、n-ペンタノール、エチレンクロロヒドリン、イソプロピルアルコール、フェノール、p-ニトロフェノール、m-クレゾール、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ε-カプロラクタムなどのブロック剤と反応させてブロック化した、ブロック変性体を用いても構わない。

【0046】更に、化合物(C)として、イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、またはポリブタ

ジエンから選ばれる少なくとも1種の化合物(a)と両末端にイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物(b)とを反応させてなる、両末端イソシアネートブレポリマーを用いても構わない。化合物(C)が上記両末端イソシアネートブレポリマーを含む場合には、少量で伸張性が得られ、塗膜の強靱性も損なわれない。また、アクリルポリマー(A)と化合物(B)の相溶性を向上させる効果も有している。両末端イソシアネートブレポリマーは、そのイソシアネート基の量が、組成物中のイソシアネート基の総量を基準として、好ましくは1%~50%、特に好ましくは5%~30%の範囲となるような量で用いられる。この上限を越えた場合には、溶剤への溶解性、他成分との相溶性が低下し、均一かつ平滑なシートを得ることが困難となり、またシートの表面にタックが残る。この下限を越えた場合には、シートの伸張性を向上させる効果が充分に発揮されない。

【0047】化合物(a)としては、化合物(B)と同様の化合物を用いることができる。化合物(b)としては、例えば、トルイレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0048】両末端イソシアネートブレポリマーは、化合物(a)のイソシアネート基と反応可能な官能基1に対して、化合物(b)のイソシアネート基が1より大きくなるような比率で化合物(a)と化合物(b)を混合し、加熱攪拌して反応させることにより得られる。ブレポリマーのポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1000~50,000、更に好ましくは1000~10,000である。この上限を越えた場合には溶剤への溶解性、他成分との相溶性が低下し、この下限を越えた場合には、シートの強靱性、及び伸張性が不十分となる。

【0049】化合物(C)は、要求性能に応じて、アクリルポリマー(A)の官能基と化合物(B)の官能基との総量に対して、イソシアネート基の総量が、好ましくは0.1倍~3.0倍、更に好ましくは0.5倍~2.0倍となるような比率で、1種、または2種以上を混合して用いることができる。なお、上記化合物(B)と化合物(C)とは、あらかじめ反応させて末端イソシアネートブレポリマーとしてもよい。この場合、着色樹脂層は、上記アクリルポリマー(A)、及び化合物(B)と化合物(C)とを反応させてなる末端イソシアネートブレポリマーを含む組成物となる。

【0050】本発明の粘着シートを構成する樹脂層には、アクリルポリマー（A）及び化合物（B）と化合物（C）との架橋反応を促進させるために、それぞれの官能基に応じて、種々の架橋触媒を含有させることができる。代表的な架橋触媒としては、有機金属化合物、酸及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩、アミン類、有機過酸化物などが挙げられる。有機金属化合物として具体的には、酢酸ナトリウム、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートジブチル錫ジ（2-エチルヘキソエート）、ジエチル亜鉛、テトラ（n-ブトキシ）チタンなどが挙げられる。

【0051】酸として具体的には、トリクロロ酢酸、リン酸、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、β-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのリン酸エステル、モノアルキル亜リン酸、ジアルキル亜リン酸、p-トルエンスルホン酸、無水フタル酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イタコン酸、シュウ酸、マレイン酸などが挙げられる。アミン類として具体的には、ジシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、N、N、N'、N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルエチルアミンなどが挙げられる。

【0052】有機過酸化物としては、ヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシラウレートなどが挙げられる。

【0053】これらの架橋触媒の中で、アクリルポリマー（A）ないし化合物（B）の官能基が水酸基の場合は、酸及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩などの使用が好ましい。アミノ基の場合は、有機過酸化物、酸無水物、カルボン酸、酸化亜鉛-マグネシウムなどの使用が好ましい。カルボキシル基の場合は、酸及びそれらのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩などの使用が好ましい。エポキシ基の場合は、有機金属化合物、アミン類などの使用が好ましい。N-メチロール基または、N-アルコキシメチル基の場合は、酸、そのアンモニウム塩、低級アミン塩、多価金属塩などの使用が好ましい。これらの架橋触媒は2種類以上使用してもよく、その総使用量はアクリルポリマー（A）、化合物（B）及び化合物（C）の総量100重量%に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

【0054】本発明の粘着シートを構成する樹脂層には、着色を目的として顔料や染料等の各種の着色剤を含有させることができるが、透明なフィルムを目的とする場合には含まなくても一向に差し支えない。顔料としては、従来公知のものを用いることができるが、なかでも、耐光性、耐候性の高いものが好ましい。具体的には、例えば、キナクリドン系、アンスラキノ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、モノアゾ系、不溶性アゾ系、ナフトール系、フラバンスロン系、アンスラビリミジン系、キノフタロン系、ピランスロン系、ピラゾロン系、チオインジゴ系、アンスアンスロン系、ジオキサジン系、フタロシアニン系、インダンスロン系等の有機顔料や、ニッケルジオキシニエロー、銅アゾメチニエロー等の金属錯体、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属酸化物、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの金属塩、カーボンブラック、アルミニウム、雲母などの無機顔料、アルミニウムなどの金属微粉やマイカ微粉等が挙げられる。染料としては、例えば、アゾ系、キノリン系、スチルベン系、チアゾール系、インジゴイド系、アントラキノ系、オキサジン系等が挙げられる。着色剤は、粉体をそのまま用いても構わないし、あらかじめ着色ペースト、着色ベレット等に加工してから用いても構わない。

【0055】また、本発明の粘着シートを構成する樹脂層には、シートの強度を上げるために、本発明の効果を妨げない範囲で、アクリルポリマー（A）及び化合物（B）以外の各種の熱可塑性樹脂を含有させてもよい。かかる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、アイオノマー、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリエステル等が挙げられる。

【0056】アクリルポリマー（A）及び化合物（B）以外の熱可塑性樹脂の含有量は、アクリルポリマー（A）及び化合物（B）の合計100重量部に対して50重量部以下が好ましく、30重量部以下が更に好ましい。この上限を越えると、他成分との相溶性、オレフィンフィルムとの密着性が低下する。また、上記樹脂層には、必要に応じて、本発明による効果を妨げない範囲で、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、ラジカル補足剤、充填剤、チクソトロピー付与剤、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、熱伝導性改良剤、可塑剤、ダレ防止剤、防汚剤、防腐剤、殺菌剤、消泡剤、レベリング剤、ブロッキング防止剤、硬化剤、増粘剤、顔料分散剤、シランカップリング剤等の各種の添加剤を含有させてもよい。

【0057】次に本発明の粘着シートの製造方法について

て説明する。まず、上記したアクリルポリマー (A)、化合物 (B)、化合物 (C)、必要に応じて着色剤、架橋触媒、添加剤、及び溶剤を混合して得られる樹脂組成物を得、次いで、(1) 上記オレフィンフィルム上に上記樹脂組成物を直接塗布し、加熱硬化して成膜させる、(2) 一旦工程剥離処理シート上に上記樹脂組成物を塗布し、加熱硬化して成膜した後、硬化樹脂組成物層とオレフィンフィルムとを40~120℃の温度でラミネートして密着させる、等の方法によりオレフィンフィルムと樹脂層との積層体を得、次いで、該積層体のオレフィンフィルム面に粘着剤層及び剥離シートを順次積層することによって得ることができる。

【0058】まず、アクリルポリマー (A)、化合物 (B)、化合物 (C)、必要に応じて着色剤等を含有してなる樹脂組成物について説明する。アクリルポリマー (A)、化合物 (B)、化合物 (C)、必要に応じて着色剤等を混合する方法に特に限定はないが、通常は、重合によって得られたアクリルポリマー (A) の溶液に、化合物 (B)、化合物 (C) 及び他の成分を混合し、攪拌羽根、振とう攪拌機、回転攪拌機などで攪拌すればよい。また、サンドミル、3本ロール、2本ロールなどを用いて混合してもよい。塗工性などの向上のために、さらに溶剤を追加したり、濃縮してもよい。

【0059】また、着色剤、特に顔料を添加する場合は、まず、着色剤、分散樹脂、必要に応じて分散剤、及び溶剤を混合した顔料ペーストを作成した後、他の成分と混合するのが好ましい。分散樹脂としては、化合物 (B) を用いるのが好ましいが、特に限定はなく、顔料分散性に優れた極性基、例えば水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基、アミド基、ケトン基等を有する、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリエステル樹脂等を用いることができる。分散剤としては、例えば、顔料誘導体、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、チタンカップリング剤、シランカップリング剤等が挙げられる。また、金属キレート、樹脂コートなどにより、顔料表面の改質を行うこともできる。

【0060】上記樹脂組成物に用いられる溶剤は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類などの内から着色樹脂層の組成に応じた適切なものを使用する。溶剤は2種以上用いてもよい。

【0061】上記樹脂組成物を、オレフィンフィルム又

は工程剥離シートに塗布する方法としては、従来公知の方法、例えば、グラビアコート方式、キスコート方式、ダイコート方式、リップコート方式、コンマコート方式、ブレードコート方式、ロールコート方式、ナイフコート方式、カーテンコート方式、スロットオリフィス方式、スプレーコート方式、バーコート方式等を挙げることができる。上記樹脂組成物は、数回に分けて塗布してもよいし、1回で塗布してもよい。また、異なる塗布方法を複数組み合わせてもよい。上記樹脂組成物は、加熱硬化後の樹脂層の膜厚が、20~100μmになるように塗布する。着色剤を含有する場合に樹脂層の膜厚が20μm未満では着色力に劣る。一方樹脂層の膜厚が100μmより大きいと伸長性に欠ける。さらに乾燥性、塗工安定性から好ましい膜厚は20~50μmである。樹脂組成物の加熱硬化は、樹脂組成物の種類、剥離シート、オレフィンフィルムの耐熱性、膜厚、及び用途に応じた加熱温度、加熱時間で行えばよく、通常、室温~350℃で行うことができる。

【0062】本発明の粘着シートは、上記のようにして得られるオレフィンフィルムと樹脂層との積層体のオレフィンフィルム面に、粘着剤層及び剥離シートが順次積層されてなるものである。粘着剤層及び剥離シートは、例えば以下のようにして積層することができる。

(1) 剥離シート上に粘着剤を塗布し、加熱硬化し、粘着剤層と剥離シートとの積層体を形成し、該積層体の粘着剤層面と別途得ておいたオレフィンフィルムと樹脂層との積層体のオレフィンフィルム面とを対向接触せしめ、積層 (ラミネート) する。

(2) 工程剥離シート上に粘着剤を塗布し、加熱硬化し、粘着剤層と工程剥離シートとの積層体を形成し、該積層体の粘着剤層面と別途得ておいたオレフィンフィルムと樹脂層との積層体のオレフィンフィルム面とを対向接触せしめ、積層 (ラミネート) する。次いで、工程剥離シートを剥離し、剥離シートを粘着剤層に対向接触せしめ、積層 (ラミネート) する。

(3) オレフィンフィルムと樹脂層との積層体のオレフィンフィルム面に、粘着剤を塗布し、加熱硬化し、粘着剤層を形成し、該粘着剤層に剥離シートを対向接触せしめ、積層 (ラミネート) する。

【0063】ここで用いられる粘着剤としては、例えば、一般的な天然ゴム、合成イソブレンゴム、再生ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-イソブレン-スチレンゴム等を主成分とするゴム系粘着剤や、(メタ)アクリル酸エステル (C2~C12) を主体にアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン等の単体を共重合した重合体を主成分とするアクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、シリコン系粘着剤等を用いることができ、用途、被着体の材質に応じた適当な接着力を有する物を選択することができる。

【0064】粘着剤は、粘着剤の種類、塗工適性に応じ、従来公知の方法、例えば、キスコート方式、ダイコート方式、リップコート方式、コンマコート方式、ブレードコート方式、バーコート方式等の種々の方式を利用して、上記したように剥離シート、工程剥離シート、又はオレフィンフィルムに塗布することができる。

【0065】本発明の粘着シートを構成する剥離シート、又粘着シートの製造に供される工程剥離シートとしては、従来公知のものを使用することができる。

【0066】こうして得られた粘着シートは、外装板、内装材、建材、各種案内板、交通標識、屋内・屋外広告、看板、シャッター、ウインドウなどの、各種装飾、着色、表示材料として、さらには、耐候性や、防汚性、各種耐性等の様々な表面機能を付与するシートとして使用される。

【0067】

*

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。なお、実施例中の部および％は、すべて重量部および重量％を示している。

(合成例A1～A3) 冷却管、攪拌装置、温度計、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、表1に示した単量体および溶媒を配合比(重量比)に基づいて仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃まで昇温し、アゾビスイソブチロニトリルを表1に示した配合比の80%加えて2時間重合反応を行い、次に、アゾビスイソブチロニトリルを表1に示した配合比(重量比)の20%加えてさらに2時間重合反応を行い、アクリルポリマー溶液を得た。得られたアクリルポリマーの重量平均分子量、ガラス転移温度、水酸基価(官能基が水酸基のもののみ)を表1に示す。

【0068】

【表1】

表1

組成物/合成例	A1	A2	A3
2-ヒドロキシメチルメタクリレート		10.0	10.0
アクリル酸	10.0	3.0	3.0
メチルメタクリレート	30.0	27.0	27.0
ノルマルブチルメタクリレート	60.0	60.0	60.0
メチルエチルケトン	100.0	100.0	10.0
アゾビスイソブチロニトリル	0.5	1.0	0.2
重量平均分子量/万	6.1	3.2	10.0
水酸基価	0.0	43.0	43.0
ガラス転移温度	45.0	45.0	45.0

【0069】(合成例C1) 冷却管、攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、水酸基を2個以上有するポリエステル(株式会社クラレ製「クラレポリオールP-2010」)100部、イソホロンジイソシアネート22部、メチルエチルケトン(MEK)122部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃まで昇温した後、1時間加熱攪拌を行い、重量平均分子量2500の両末端イソシアネートプレポリマーC1を得た。

【0070】(樹脂組成物塗液の製造) 表2に示す市販の、または合成したアクリルポリマー(A)、化合物(B)、化合物(C)及び顔料を、固形分換算で表2に示す割合となるように混合し、トルエン/酢酸ブチル=50/50(重量比)の混合溶媒で固形分濃度が60%となるように希釈して塗液を作成した。

【0071】実施例1～6、比較例1～6

(オレフィンフィルム等と樹脂層との積層体の製造) 表3に示す粗あわせで、得られた樹脂組成物塗液を、両面コロナ処理した膜厚60μmの種々の物性のオレフィンフィルムまたはポリエチレンテレフタレートフィルム(以下PETフィルム)上に、コンマコーターを用いて、乾燥・硬化後の膜厚が約30～50μmとなるよう

に塗布し、80℃のオープン中で2時間加熱して乾燥、硬化させ、さらに1週間40℃でエージングさせて、オレフィンフィルム等と樹脂層との積層シートを作成した。

【0072】(粘着シートの製造) 粘着剤溶液(2液硬化型アクリル系粘着剤/硬化剤=100/8.7)を、膜厚100μmの剥離シート(カイト化学株式会社製「TSM-110K」)上に、コンマコーターを用いて、乾燥・硬化後の膜厚が約30μmとなるように塗布し、80℃のオープン中で2時間加熱して乾燥、硬化させ、得られた粘着剤層と、オレフィンフィルム等と樹脂層との積層体シートのオレフィンフィルム面とを貼り合わせるによりラミネート接着して、粘着シートを作成した。得られた粘着シートについて、伸長性、カッティング適性、耐候性、耐汚染性を評価し、結果を表3に示す。

【0073】[オレフィンフィルム及びPETフィルムの物性]

<降伏値> オレフィンフィルム又はPETフィルムからJIS K7113の1号形試験片を打ち抜き、引張試験機(不動工業株式会社製「REOMETER NRM-2010J-CW」)に取り付け、レンジ10kg、速度300mm/minの条件で引っ張り、降伏値を求めた。

＜引裂強度＞：オレフィンフィルム又はPETフィルムからJIS K6301引裂B型で試験片を打ち抜き、引張試験機（不動工業株式会社製「REO METER NRM-2010J-CW」）に取り付け、レンジ10kg、速度300mm/minの条件で引っ張り、試験片の引裂時の最大荷重から引裂強度（破断応力×レンジ）を測定した。

【0074】〔樹脂層の物性〕アクリルポリマー

（A）、化合物（B）、化合物（C）及び顔料を含有し固形分濃度60％に調整してなる樹脂組成物塗液を、膜厚100μmの剥離シート（リンテック株式会社製「PET100X」）上に、コンマコーターを用いて、乾燥時の膜厚が約30～50μmとなるように塗布し、80℃のガスオーブン中で2分間加熱して乾燥、硬化させ、さらに1週間25℃でエージングさせて、剥離シートを剥がし、物性評価用の樹脂層シートとした。

＜貯蔵弾性率 E_r 、及び $\tan\delta$ （損失弾性率 E_i /貯蔵弾性率 E_r ）＞動的粘弾性測定装置（島津製作所製DVA300）を用い、10Hzの振動を上記のようにして得られた樹脂層シートに引張で与えながら、温度を-150℃から150℃まで5℃/minで上昇させ、1℃上昇する毎に貯蔵弾性率 E_r 及び $\tan\delta$ （損失弾性率 E_i /貯蔵弾性率 E_r ）を測定し、0℃及び50℃における貯蔵弾性率 E_r 及び $\tan\delta$ 、並びに80℃における貯蔵弾性率 E_r を求めた。

【0075】〔粘着シートの評価〕

＜伸張性＞：粘着シートから、幅1cm×長さ5cmの試験片を切り抜き、引張試験機（不動工業株式会社製「REO METER NRM-2010J-CW」）に取り付け、レンジ10kg、速度300mm/minの条件で引っ張り、試験片を形成する基材のオレフィンフィルム等又は樹脂層の少なくともいずれか一方が破断に至るまでの伸張率（元の試験片の長さに対する伸びた長さ）を測定した。

【0076】＜カッティング適性試験＞：カッティング試験機（ローランド社製「CM24」）を用いて、粘着シートを各種パターン形状にカッティングし、カッティングの精度を目視にて5段階（5：優、4：良、3：可、2：不良、1：著しく不良）で評価した。

【0077】＜耐候性試験＞：粘着シートについてJIS B7750規定の紫外線カーボンアーク燈式耐候性試験機（スガ試験機株式会社製）で、JIS K5400 6.17に準拠した試験を行い、1000時間経過後の外観の変化を目視にて5段階（5：変化無し、4：僅かに変化有り、3：変化有り、2：劣化、1：著しく劣化）で評価した。

【0078】＜耐汚染性試験＞：粘着シートの剥離シートを剥がし、ステンレス板に貼り付け、南向きに勾配45°の斜面に固定し、屋外で1ヶ月間暴露した。暴露した粘着シートの汚れ具合を目視にて5段階（5：優、4：良、3：可、2：不良、1：著しく不良）で評価した。

【0079】

【表2】

試料	7914637-1(A)				化合物(B)				化合物(C)				厚さ	試験機	試験結果	Tg (°C)	0℃		50℃		80℃	
	種類	組成	厚さ	試験結果	種類	組成	厚さ	試験結果	種類	組成	厚さ	試験結果					E_r (Pa)	$\tan\delta$	E_r (Pa)	$\tan\delta$	E_r (Pa)	$\tan\delta$
1	A2/A3	0.5/0.5	P-3010	0.35	Z4470/C1	1.1/0.3	CR97	60	98	3.26×10 ⁹	1.10×10 ⁻¹	2.68×10 ⁻¹	6.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	6.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	6.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	6.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	6.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹
2	A2/A3	0.5/0.5	P-3010	0.35	Z4470/C1	1.1/0.3	CR97	60	98	1.71×10 ⁹	8.22×10 ⁻²	1.31×10 ⁻¹	1.25×10 ⁸	1.31×10 ⁻¹	1.25×10 ⁸	1.31×10 ⁻¹	1.25×10 ⁸	1.31×10 ⁻¹	1.25×10 ⁸	1.31×10 ⁻¹	1.25×10 ⁸	1.31×10 ⁻¹
3	A2/A3	0.5/0.5	P-3010	0.35	Z4470/C1	1.1/0.3	BRT343D	7.5	96	2.50×10 ⁹	1.08×10 ⁻¹	2.01×10 ⁻¹	8.79×10 ⁷	2.01×10 ⁻¹	8.79×10 ⁷	2.01×10 ⁻¹	8.79×10 ⁷	2.01×10 ⁻¹	8.79×10 ⁷	2.01×10 ⁻¹	8.79×10 ⁷	2.01×10 ⁻¹
4	A1/A2	0.5/0.5	P-3010	0.35	N3300	1	DO7350	3.5	76	1.35×10 ⁹	1.17×10 ⁻¹	1.31×10 ⁻¹	8.19×10 ⁷	1.31×10 ⁻¹	8.19×10 ⁷	1.31×10 ⁻¹	8.19×10 ⁷	1.31×10 ⁻¹	8.19×10 ⁷	1.31×10 ⁻¹	8.19×10 ⁷	1.31×10 ⁻¹
5	A2/A3	0.5/0.5	P-3010	0.35	Z4470/C1	1.1/0.3	BRT343D	6	96	2.26×10 ⁹	1.10×10 ⁻¹	2.68×10 ⁻¹	5.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	5.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	5.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	5.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹	5.08×10 ⁷	2.68×10 ⁻¹
6	A1/A2	0.8/0.2	-	0	N3300	1	BRT343D	6	84	2.27×10 ⁹	6.93×10 ⁻²	2.19×10 ⁻¹	5.15×10 ⁷	2.19×10 ⁻¹	5.15×10 ⁷	2.19×10 ⁻¹	5.15×10 ⁷	2.19×10 ⁻¹	5.15×10 ⁷	2.19×10 ⁻¹	5.15×10 ⁷	2.19×10 ⁻¹
7	A1/A2	0.5/0.5	P-3010	0.35	Z4470/C1	0.9/1.3	CR97	60	63	7.15×10 ⁹	2.06×10 ⁻¹	6.89×10 ⁻¹	3.37×10 ⁸	6.89×10 ⁻¹	3.37×10 ⁸	6.89×10 ⁻¹	3.37×10 ⁸	6.89×10 ⁻¹	3.37×10 ⁸	6.89×10 ⁻¹	3.37×10 ⁸	6.89×10 ⁻¹

※NCO当量：各化合物(C)中のイソシアネート基の総量(アクリルポリマー(A)と化合物(B)の官能基の総量)

※P-3010：タフネーション(株式会社タフネーション)

※Z4470：デスマージュール(住友バイエルケム株式会社製)

※N3300：スミジュール(住友バイエルケム株式会社製)

※CR97：タイベーク、酸化チタン(住友重工業株式会社製)

※DO7350：LONOL BLUR、銅アタロニアニ(住友重工業株式会社製)

※BRT343：シンカヤセンバ、(チバースペシャルティマカルズ株式会社製)

【0080】

【表3】

表3	材料名	樹脂層										伸長性	加工性	耐水性	耐汚染性
		弾性係数 (kg/mm ²)	厚み (μm)	標準 JIS	Tg (°C)	動的粘弾性				伸長性					
						0°C		50°C			80°C				
						Er(Pa)	tan δ	Er(Pa)	tan δ						
1	A	1.6	678	60	96	3.28×10 ⁹	1.10×10 ⁻³	8.63×10 ⁸	2.09×10 ⁻³	5.08×10 ⁷	140%	4	5	5	
2	B	1.6	680	60	96	1.71×10 ⁹	8.22×10 ⁻⁴	6.69×10 ⁸	1.31×10 ⁻³	1.25×10 ⁸	210%	5	5	5	
3	C	1.6	680	60	96	2.99×10 ⁹	1.08×10 ⁻³	7.66×10 ⁸	2.01×10 ⁻³	8.79×10 ⁷	170%	5	5	5	
4	D	2.1	860	40	76	1.38×10 ⁹	1.17×10 ⁻³	4.12×10 ⁸	1.31×10 ⁻³	8.19×10 ⁷	150%	4	5	4	
5	E	1.5	630	60	96	3.26×10 ⁹	1.10×10 ⁻³	8.63×10 ⁸	2.09×10 ⁻³	5.08×10 ⁷	230%	5	5	5	
6	F	1.8	584	50	96	3.26×10 ⁹	1.10×10 ⁻³	8.63×10 ⁸	2.09×10 ⁻³	5.08×10 ⁷	225%	4	5	5	
1	G	0.9	930	84	76	1.35×10 ⁹	1.17×10 ⁻³	4.12×10 ⁸	1.31×10 ⁻³	8.19×10 ⁷	100%	1	5	4	
2	H	2.5	905	40	76	1.35×10 ⁹	1.17×10 ⁻³	4.12×10 ⁸	1.31×10 ⁻³	8.19×10 ⁷	30%	2	5	4	
3	I	1.6	680	60	84	2.27×10 ⁹	6.93×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁹	2.19×10 ⁻³	5.15×10 ⁷	5%	1	2	5	
4	J	1.6	680	60	84	7.15×10 ⁹	2.06×10 ⁻³	3.57×10 ⁹	6.89×10 ⁻³	2.37×10 ⁹	280%	2	6	1	
5	PRET H	20.8	1380	25	96	3.26×10 ⁹	1.10×10 ⁻³	8.63×10 ⁸	2.09×10 ⁻³	5.08×10 ⁷	1%	1	4	5	
6	PRET J	2.2	1800	100	96	3.26×10 ⁹	1.10×10 ⁻³	8.63×10 ⁸	2.09×10 ⁻³	5.08×10 ⁷	45%	1	5	5	

表3

オレフィンA : ポリプロピレン系 (以下PP系) フィルムA I (日合商事株式会社製)
 オレフィンB : PP系 フィルム I (日合商事株式会社製)
 オレフィンC : PP系 フィルム II (三井化学MKV株式会社製)
 オレフィンD : PP系 フィルム II (三井化学MKV株式会社製)
 オレフィンE : PP系 フィルム III (三井化学MKV株式会社製)
 オレフィンF : PP系 フィルム III (三井化学MKV株式会社製)
 オレフィンG : PP系 フィルム IV (出光石油化学株式会社製)
 オレフィンH : PP系 フィルム IV (日合商事株式会社製)
 PRET H : ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ株式会社製)
 オレフィンI : PP系 フィルム IV (タカラ株式会社製)

【0081】

【発明の効果】本発明により、強靱で且つ伸張性を有し、カッティング適性、耐候性、耐汚染性に優れたシートを得ることができた。

【0082】

【図面の簡単な説明】

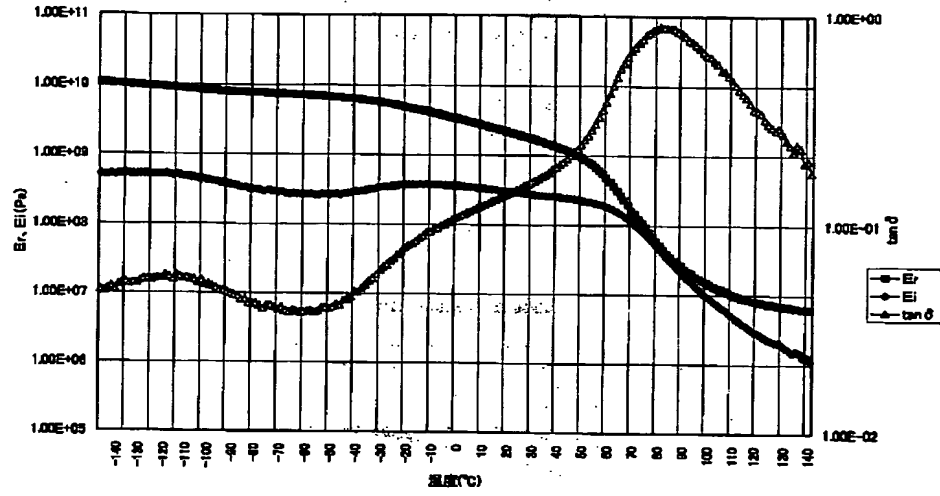
【図1】実施例1で用いた樹脂層シートの動的粘弾性測定の結果

【図2】比較例3で用いた樹脂層シートの動的粘弾性測定の結果

40 【図3】比較例4で用いた樹脂層シートの動的粘弾性測定の結果

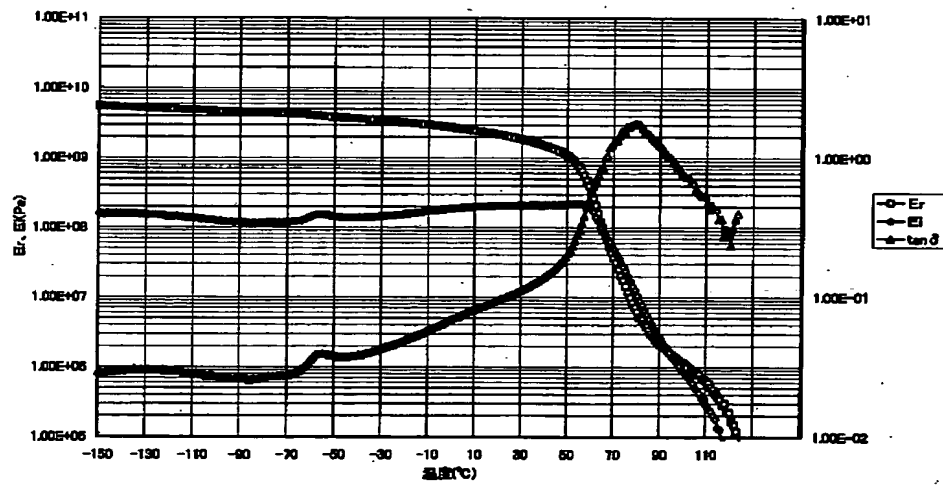
【図1】

動的粘弾性測定結果(実施例1)



【図2】

動的粘弾性測定結果(比較例3)



【図3】

電の粘弾性測定結果(比較例4)

